

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C11D 1/835, 3/20, 3/22 C11D 11/02, 17/06, A61K 7/50		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/07978 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. April 1994 (14.04.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02536 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. September 1993 (20.09.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 32 448.3 28. September 1992 (28.09.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PONSATI OBIOLS, Oriol [ES/ES]; Dos de Mayo, 260 4 ^a -1 ^a , E-08025 Barcelona (ES). BONASTRE, Nuria [ES/ES]; Galicia, 9, E-08210 Barbera del Vallès (ES).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POWDERED OR GRANULAR DETERGENT MIXTURES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG PULVERFÖRMIGER ODER GRANULARER DETERGENSGEMISCHE <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ + \\ [\text{R}^1\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{COR}^1] \text{X}^- \\ \\ (\text{CH}_2)_n-\text{OH} \end{array} \quad (\text{I})$ </div>			
(57) Abstract <p>Powdered or granular detergent mixtures with good cold-water dispersibility are obtained by drying and solidifying, in the prior art manner, mixtures containing: a) quaternary di-fatty acid trialkanol amine ester salts of formula (I) in which R¹CO is an aliphatic acyl residue with 12 to 22 carbon atoms and 0, 1, 2, or 3 double bonds, n is 2 or 3 and X is halogenated hydrocarbon, methosulphate or methophosphate; and b) hydroxy compounds selected from the group consisting of fatty alcohol polyglycol ethers, polyol fatty acid partial esters and carbohydrates. The products are suitable for the production of laundry revivers and softeners and hair care products.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Pulverförmige oder granulare Detergengemische mit guter Kaltwasserdispergierbarkeit werden erhalten, indem man Gemische enthaltend a) quaternierte Difettsäuretrialkanolaminester-Salze der Formel (I), in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n für 2 oder 3 und X für Halogenid, Methosulfat oder Methophosphat steht und b) Hydroxyverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die von Fettalkoholen, Fettalkoholpolyglycolethern, Polyolfettsäurepartialestern und Kohlenhydraten gebildet wird, in an sich bekannter Weise trocknet und in feste Form bringt. Die Produkte eignen sich zur Herstellung von Avivage- und Wäscheweichspülmitteln sowie Haarpflegeprodukten.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CN	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Verfahren zur Herstellung
pulverförmiger oder granularer Detergensgemische**

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger oder granularer Detergensgemische, bei dem man Gemische aus quarternierten Difettsäuretrialkanolaminester-Salzen und Hydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise trocknet und in feste Form bringt.

Stand der Technik

Für die Behandlung von Textilfasern, -garnen oder -geweben wird eine Vielzahl von Verbindungen oder Stoffgemischen vorgeschlagen, die den damit behandelten Textilien erwünschte Eigenschaften verleihen oder die Bestandteile von Mitteln zur Textilpflege sind. Je nach Art der angewendeten Wirkstoffe können dabei die Verarbeitungseigenschaften, die Trageigenschaften der Textilien wie auch deren Pflege verbessert werden. Üblicherweise kommen für diesen Zweck kationische Tenside in Betracht, die besonders leicht auf Fasern, Geweben, aber auch Haaren aufziehen können.

Ein großer technischer Nachteil dieser Produkte besteht jedoch in ihrem unzureichenden Auflösungs- bzw. Dispergiervermögen in kaltem Wasser, welches nicht nur die Anwendung, sondern auch die Herstellung von wasserarmen Konzentraten erheblich erschwert,

In der Vergangenheit hat es nicht an Versuchen gefehlt, diesem Problem zu begegnen. So beschreibt beispielsweise die amerikanische Patentschrift US 34 54 494 Fettsäurekondensationsprodukte mit einem Zusatz an dispergierend wirkenden Polyglycolethern.

Die deutsche Patentschrift DE 19 22 046 betrifft Waschmittel mit einem Gehalt an Fettsäurekondensationsprodukten, die von ihrer Herstellung her dispergierend wirkende Fettsäureglyceride enthalten; in der deutschen Patentschrift DE 19 22 047 werden diese Stoffe auch als Textilweichmacher für insbesondere flüssige Wäschennachbehandlungsmittel beschrieben. Diese und ähnliche Mittel lassen sich in Wasser dispergieren, indem man sie in heißes Wasser einbringt und meist hohe Scherkräfte anwendet, oder indem man das von der Herstellung her noch geschmolzene Kondensationsprodukt in Wasser dispergiert. Wegen des erforderlichen Aufwandes nimmt daher meist der Hersteller die Dispergierung vor und liefert dem Anwender die Dispersionen, was mit der Lagerung und dem Transport erheblicher Mengen Wasser verbunden und somit aus ökonomischer Sicht wenig rentabel ist.

Durch die Mitverwendung der genannten Dispergatoren kann des weiteren zwar die Kaltwasserdispergierbarkeit der genannten kationischen Tenside verbessert werden, dieser Vorteil wird

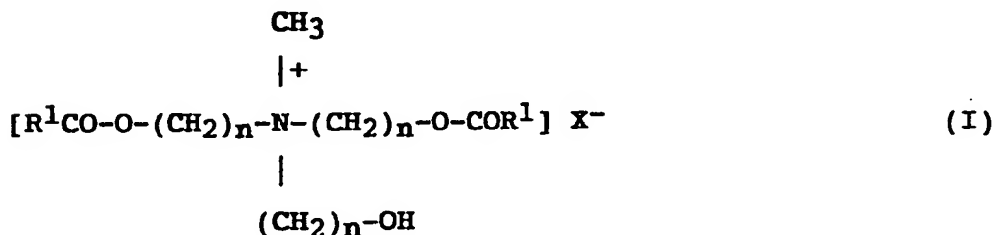
jedoch häufig dadurch überkompensiert, daß die Gemische aus kationischem Tensid und Dispergator vergleichsweise schlechtere anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Ungeachtet auch dieses entscheidenden Nachteils lassen sich die Gemische des Stands der Technik ferner zwar zu wasserarmen Konzentrationen verarbeiten, bei der Herstellung von Pulvern oder Granulaten geht jedoch vielfach der gerade gewonnene Vorteil der verbesserten Kaltwasserdispergierbarkeit wieder verloren.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein neues Verfahren zur Herstellung pulverförmiger oder granularer Detergensgemische zu entwickeln, mit dessen Hilfe Produkte mit guten avivierenden Eigenschaften und zufriedenstellender Kaltwasserdispergierbarkeit zur Verfügung gestellt werden können.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger oder granularer Detergensgemische, bei dem man Gemische enthaltend

- a) quaternierte Difettsäuretrialkanolaminester-Salze der Formel (I),



in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n für 2 oder 3 und X für Halogenid, Methosulfat oder Methosphosphat steht und

- b) Hydroxyverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die von Fettalkoholen, Fettalkoholpolyglycolethern, Polyolfettsäurepartialestern und Kohlenhydraten gebildet wird,

in an sich bekannter Weise trocknet und in feste Form bringt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die Kaltwasser-dispergierbarkeit quaternierter Difettsäuretrialkanolaminester-Salze durch Zusatz der genannten Hydroxyverbindungen deutlich verbessern läßt, ohne daß durch diese Maßnahme die anwendungstechnischen Eigenschaften der Produkte nachteilig beeinflußt werden. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß wasserarme Konzentrate dieser Gemische problemlos zu Pulvern oder Granulaten verarbeitet werden können und die resultierenden Feststoffe ihrerseits ebenfalls über eine zufriedenstellende Dispergierbarkeit in kaltem Wasser verfügen.

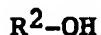
Quaternierte Difettsäuretrialkanolaminester-Salze, sogenannte "Esterquats", stellen bekannte kationische Tenside dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Ein Verfahren zu ihrer Herstellung besteht beispielsweise darin, Fettsäuren mit Triethanolamin in Gegenwart von Reduktionsmitteln und unter Durchleiten von Luft umzusetzen und den Diester anschließend mit Dimethylsulfat oder Methylchlorid zu quaternieren [WO 91/01295, Henkel]. Da es sich um technische Produkte handelt,

sind in den Esterquats stets quaternierte Mono- und Triester als Nebenprodukte enthalten.

Typische Beispiele für die Fettsäurekomponenten dieser Verbindungen sind Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Spaltung von pflanzlichen Ölen oder tierischen Fetten anfallen. Vorzugsweise werden quaternierte Difettsäuretrialkanolaminester-Salze der Formel (I) eingesetzt, in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, n für 2 und X für Methosulfat oder Chlorid steht. In besonderer Weise bevorzugt sind Esterquats auf Basis von Stearinsäure, Talgfettsäure oder technischer Elaidinsäure.

Als Dispergatoren kommen Hydroxyverbindungen des folgenden Typs in Betracht:

a) Fettalkohole der Formel (II),



(II)

in der R^2 für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Ricinolylalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Arachylalkohol,

Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Gemische wie sie beispielsweise bei der Hydrierung technischer Fettsäuremethylesterfraktionen oder Aldehyde aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Vorzugsweise werden technischer C_{12/18}-Kokosfettalkohol oder C_{12/18}-Talgfettalkohol eingesetzt.

- b) Fettalkoholpolyglycolether der Formel (III),



in der R³ für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁴ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und m für Zahlen von 1 bis 40 steht. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugsweise 10 bis 25 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an die unter a) genannten Alkohole. Vorzugsweise werden Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 10 bis 25 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt, die eine konventionelle oder auch eingeeengte Homologenverteilung aufweisen können.

- c) Polyolfettsäurepartialester; hierunter sind Mono- und/oder Diester von Polyolen mit Fettsäuren der Formel (IV) zu verstehen,



in der R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diester von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen mit Polyolen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Trimethylpropan, Pentaerythrit, Glucose oder Sorbitol gebildet wird. Besonders bevorzugt sind Fettsäuremonoglyceride auf Basis von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen.

- d) **Kohlenhydrate**; typische Beispiele sind Glucose und insbesondere Sorbitol.

Die quaternierten Difettsäuretrialkanolaminester-Salze und die Hydroxyverbindungen können im Gewichtsverhältnis 1,5 : 1 bis 2,0 : 1 eingesetzt werden. Produkte mit einer besonders guten Wasserdispergierbarkeit und ausgezeichneten avivierenden Eigenschaften werden erhalten, wenn man zwischen den Komponenten ein Gewichtsverhältnis von 1,6 : 1 bis 1,9 : 1 einstellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zur Verbesserung der Kaltwasserdispergierbarkeit der Esterquats Gemische von Hydroxyverbindungen eingesetzt, die einen Gehalt von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Mischung der Hydroxyverbindungen - an Sorbitol aufweisen.

Bei der Vermischung der Komponenten handelt es sich um einen rein mechanischen Vorgang; eine chemische Reaktion findet nicht statt. Hierzu ist es möglich, von verdünnten oder konzentrierten wäßrigen Ausgangsstoffen auszugehen. Für die Herstellung der Pulver bzw. Granulate ist der Wassergehalt der Gemische in weitem Rahmen unkritisch. Aus ökonomischen Gründen ist es freilich sinnvoll, vorwiegend solche Gemische in feste Formen zu überführen, die einen ohnehin möglichst niedrigen Wassergehalt aufweisen und beispielsweise als Konzentrate mit einem Feststoffgehalt von 60 bis 70 Gew.-% vorliegen.

Die Überführung der mehr oder weniger Wasser enthaltenden Detergensgemische in feste Formen kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. Eine Möglichkeit besteht darin, die Gemische einer **Sprühtrocknung** zu unterwerfen, wie sie für die Herstellung von pulverförmigen Waschmitteln bekannt ist. Zu Einzelheiten dieses großtechnischen Verfahrens sei auf **RÖMPP Chemielexikon**, Thieme Verlag, Stuttgart, 1992, Bd.6, S.4259/60 verwiesen.

Eine Variante dieses Verfahrens zur besonders schonenden Herstellung von pulverförmigen Waschmittelzusammensetzungen stellt die **Wasserdampftrocknung** dar. Hierbei können die Detergensgemische bei Normaldruck unter Verwendung von überhitztem Wasserdampf als Heißgasstrom einer Sprühtrocknung unterworfen werden. Auf diese Weise werden Pulver erhalten, deren Korn sich durch eine besonders hohe Oberfläche und damit leichte Wasserlöslichkeit auszeichnet. Zu Einzelheiten dieses Verfahrens sei auf die Deutsche Patentanmeldung **DE-A1 40 30 688 (Henkel)** verwiesen.

Die Detergensgemische können neben Pulvern auch in Form von Granulaten, beispielsweise Schuppen, zur Verfügung gestellt werden. Die Granulierung kann - gegebenenfalls in Gegenwart von festen Trägern, wie beispielsweise Zeolithen oder anorganischen Salzen - z. B. in einem Extruder, einem Hochgeschwindigkeitsmischer oder einem Walzengranulierer erfolgen.

Falls gewünscht, können die Detergensgemische auch noch weitere für Wasch- und Reinigungsmittel typische Inhaltsstoffe wie z. B. Builder oder Stellmittel enthalten. Der Restwassergehalt in den sprüh- bzw. wasserdampfgetrockneten Produkten ist praktisch Null; in Produkten, die durch Granulation hergestellt worden sind, kann er bis zu 20, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% - bezogen auf die Gemische - betragen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen pulverförmigen bzw. granularen Detergensgemische zeichnen sich durch gute Kaltwasserdispergierbarkeit sowie ausgezeichnete avivierende Eigenschaften in Bezug auf den Griff von Fasern und Textilien sowie die Naß- und Trockenkämmbarkeit von Haaren aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der Detergensgemische zur Herstellung von Avivage- und Wäscheweichspülmittel sowie Haarpflegeprodukten, wie beispielsweise Haarshampoos oder Haarspülungen, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

BeispieleI. Eingesetzte Stoffe**A) Quaterniertes Difettsäuretrialkanolamin-Salz**

- A1) Distearinsäuretriethanolaminester, quaterniert mit
Dimethylsulfat
(Dehyquart(R) AU-36, Fa.Pulcra S.A., Barcelona/ES)

B) Hydroxyverbindungen

- B1) Dodecylalkohol
B2) Dodecylalkohol/Sorbitol (95 : 5 Gewichtsteile)
B3) Dodecylalkohol/Sorbitol (96 : 4 Gewichtsteile)
B4) Cetylalkohol
B5) Cetyl/stearylalkohol/Sorbitol (96 : 4 Gewichtsteile)
B6) Cetyl/stearylalkohol/Sorbitol (95 : 5 Gewichtsteile)
B7) 12-Hydroxystearylalkohol
B8) Cetyl/stearylalkohol-20 EO
(Eumulgin(R) B2, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)
B9) C_{12/14}-Kokosfettsäuremonoglycerid
(Monomuls(R) 90L12, Fa.CW Grünau, Illertissen/FRG)
B10) Stearinsäuremonoglycerid
(Cutina(R) MD, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)
B11) Stearinsäuremonoglycerid/Sorbitol (96 : 4 Gewichtsteile)

II. Anwendungstechnische Untersuchungen

In einem ersten Schritt wurden ausgehend von konzentrierten quaternierten Difettsäuretrialkanolaminester-Salzen und den Hydroxyverbindungen Detergensgemische hergestellt, die in einem Hochgeschwindigkeitsmischer zu Granulaten mit einem Restwassergehalt von 15 Gew.-% verarbeitet wurden.

Anschließend wurden 5 gew.-%ige Dispersionen der Granulate in Wasser (16°d, 20°C) hergestellt und mit einer Geschwindigkeit von 500 Upm solange gerührt, bis eine homogene Verteilung erzielt wurde. Die Dispersionen wurden bei 20°C gelagert und ihre Stabilität über einen Zeitraum von 14 Tagen beurteilt.

Die Zusammensetzung der Granulate, die Zeit, bis zum Erreichen einer homogenen Dispersion sowie Einzelheiten zu ihrer Stabilität sind Tab.1 zu entnehmen.

Tab.1: Untersuchung der Dispersionen

Bsp.	A	B	A:B	<u>t(Disp.)</u> min	Aussehen	Stabilität
1	A1	B1	1,64	29	milchig	+++
2	A1	B1	1,90	25	milchig	++
3	A1	B2	1,64	31	milchig	+++
4	A1	B3	1,90	25	milchig	+++
5	A1	B4	1,64	28	milchig	++
6	A1	B6	1,64	24	milchig	+++
7	A1	B7	1,64	46	milchig	++
8	A1	B8	1,64	43	milchig	++
9	A1	B9	1,64	24	milchig	+++
10	A1	B10	1,64	29	milchig	+++
V1	A1	B4	1,20	>120	milchig	++
V2	A1	B5	1,20	>120	milchig	++
V3	A1	B10	1,20	>120	milchig	++
V4	A1	B11	1,20	>120	milchig	++

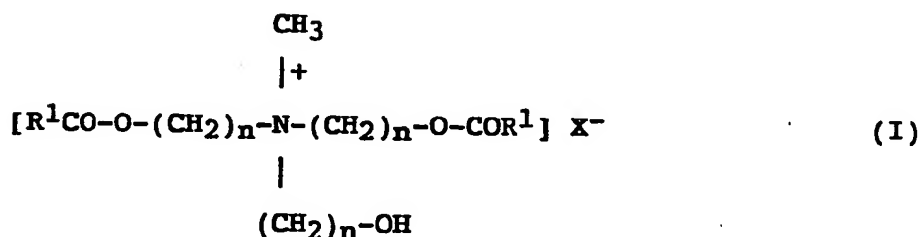
Legende: t(Disp.) = Dispergierzeit

++ = homogen, leichte Sedimentation

+++ = homogen, keinerlei Sedimentation

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung pulverförmiger oder granularer Detergensgemische, bei dem man Gemische enthaltend
 - a) quaternierte Difettsäuretrialkanolaminester-Salze der Formel (I),



in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n für 2 oder 3 und X für Halogenid, Methosulfat oder Methophosphat steht und

- b) Hydroxyverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die von Fettalkoholen, Fettalkoholpolyglycolethern, Polyolfettsäurepartialestern und Kohlenhydraten gebildet wird,

in an sich bekannter Weise trocknet und in feste Form bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man quaternierte Difettsäuretrialkanolaminester-Salze der Formel (I) einsetzt, in der R^1CO für einen

aliphatischen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, n für 2 und X für Methosulfat oder Chlorid steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkohole der Formel (II) einsetzt,



in der R^2 für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkoholpolyglycolether der Formel (III) einsetzt,



in der R^3 für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^4 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und m für Zahlen von 1 bis 40 steht.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyolfettsäurepartialester Mono- und/oder Diester von Polyolen mit Fettsäuren der Formel (IV) einsetzt,



in der R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyole einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glucose oder Sorbitol gebildet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kohlenhydrate Glucose oder Sorbitol einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die quaternierten Difettsäuretrialkanolaminester-Salze und die Hydroxyverbindungen im Gewichtsverhältnis 1,5 : 1 bis 2,0 : 1 einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Detergensgemische in feste Form bringt, indem man sie in an sich bekannter Weise einer Sprühtrocknung, Wasserdampftrocknung oder Granulierung unterwirft.
10. Verwendung von pulverförmigen oder granularen Detergensgemischen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Avivage- und Wäscheweichspülmitteln sowie Haarpflegeprodukten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 93/02536

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 C11D1/835 C11D3/20 C11D3/22 C11D11/02 C11D17/06
 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C11D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 021 491 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 7 January 1981 see page 7, line 24 - page 11, line 17 see page 30, line 29 - page 31, line 6; claims ---	1,2,4,10
P,X	EP,A,0 547 723 (COLGATE - PALMOLIVE CO.) 23 June 1993 see the whole document ---	1-4,8-10
A	EP,A,0 385 562 (AMWAY CORP.) 5 September 1990 see page 3, line 1 - page 6, line 35; claims 1-4 ---	1,2,4,9, 10
A	EP,A,0 370 675 (KAO CORP.) 30 May 1990 see page 4, line 24 - line 31; claims 1,2 --- -/--	1,2,4-7, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 1994

Date of mailing of the international search report

01.03.94

 Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 93/02536

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 295 385 (HULS AG.) 21 December 1988 see the whole document ---	1,2,5-7, 10
P,A	WO,A,93 10748 (HENKEL KGAA.) 10 June 1993 see the whole document -----	1-6,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati Application No

PCT/EP 93/02536

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0021491	07-01-81	CA-A- 1131092 JP-A- 56038396	07-09-82 13-04-81
EP-A-0547723	23-06-93	US-A- 5259964 AU-A- 3019892 CA-A- 2085624	09-11-93 24-06-93 19-06-93
EP-A-0385562	05-09-90	AU-A- 4712189 CA-A- 2006439 JP-A- 3121199	12-07-90 03-07-90 23-05-91
EP-A-0370675	30-05-90	JP-A- 2139480 JP-B- 4028826 CA-A- 2003324 US-A- 5023003	29-05-90 15-05-92 21-05-90 11-06-91
EP-A-0295385	21-12-88	DE-A- 3720332 AU-A- 1813188 US-A- 4830771	29-12-88 22-12-88 16-05-89
WO-A-9310748	10-06-93	DE-A- 4138630	27-05-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 93/02536

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C11D1/835 C11D3/20 C11D3/22 C11D11/02 C11D17/06 A61K7/50		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole). IPK 5 C11D A61K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 021 491 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 7. Januar 1981 siehe Seite 7, Zeile 24 - Seite 11, Zeile 17 siehe Seite 30, Zeile 29 - Seite 31, Zeile 6; Ansprüche ---	1,2,4,10
P,X	EP,A,0 547 723 (COLGATE - PALMOLIVE CO.) 23. Juni 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-4,8-10
A	EP,A,0 385 562 (AMWAY CORP.) 5. September 1990 siehe Seite 3, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 35; Ansprüche 1-4 --- -/--	1,2,4,9,10
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. Februar 1994		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 01.03.94
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Serbetsoglou, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 370 675 (KAO CORP.) 30. Mai 1990 siehe Seite 4, Zeile 24 - Zeile 31; Ansprüche 1,2 ---	1,2,4-7, 10
A	EP,A,0 295 385 (HÜLS AG.) 21. Dezember 1988 siehe das ganze Dokument ---	1,2,5-7, 10
P,A	WO,A,93 10748 (HENKEL KGAA.) 10. Juni 1993 siehe das ganze Dokument -----	1-6,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angabe der Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02536

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0021491	07-01-81	CA-A-	1131092	07-09-82
		JP-A-	56038396	13-04-81
EP-A-0547723	23-06-93	US-A-	5259964	09-11-93
		AU-A-	3019892	24-06-93
		CA-A-	2085624	19-06-93
EP-A-0385562	05-09-90	AU-A-	4712189	12-07-90
		CA-A-	2006439	03-07-90
		JP-A-	3121199	23-05-91
EP-A-0370675	30-05-90	JP-A-	2139480	29-05-90
		JP-B-	4028826	15-05-92
		CA-A-	2003324	21-05-90
		US-A-	5023003	11-06-91
EP-A-0295385	21-12-88	DE-A-	3720332	29-12-88
		AU-A-	1813188	22-12-88
		US-A-	4830771	16-05-89
WO-A-9310748	10-06-93	DE-A-	4138630	27-05-93